

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DOROTEA VRČEK

**ALTERNATIVNE TEHNOLOGIJE
PROČIŠĆAVANJA ZRAKA**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2019.

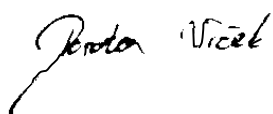
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

**ALTERNATIVNE TEHNOLOGIJE
PROČIŠĆAVANJA ZRAKA**

KANDIDAT:

DOROTEA VRČEK



MENTOR:

doc. dr. sc. IVANA GRČIĆ

VARAŽDIN, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: DOROTEA VRČEK

Matični broj: 2447 - 2014./2015.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

ALTERNATIVNE TEHNOLOGIJE PROČIŠĆAVANJA ZRAKA

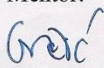
Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Teorijske osnove
3. Eksperimentalni dio
4. Rezultati i rasprava
5. Zaključak
6. Literatura
7. Dodaci

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 27.03.2018.

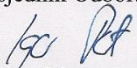
Rok predaje: 05.07.2019.

Mentor:


Doc.dr.sc. Ivana Grčić



Predsjednik Odbora za nastavu:


Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

ALTERNATIVNE TEHNOLOGIJE PROČIŠĆAVANJA ZRAKA

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc dr. sc. Ivane Grčić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 5.7.2019.

DOROTEJA VRČEK

(Ime i prezime)

64826848486

(OIB)

Ivana Vrčec

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Dorotea Vrček: ALTERNATIVNE TEHNOLOGIJE PROČIŠĆAVANJA ZRAKA

Ubrzanim razvojem tehnologije i industrije dolazi do naglog emitiranja onečišćavajućih tvari u okoliš što je jedan od najvećih problema današnjice. Suvremeno doba iziskuje nove načine pomoću kojih je moguće brzo i efikasno pročistiti onečišćene ili nadasve, zagađene sastavnice okoliša, poput zraka i vode, koje su besprijeckorno potrebne za funkcioniranje živog svijeta.

Držeći se teme vezane uz zrak, sve se veća važnost pridodaje hlapljivim spojevima (npr. amonijak), te dolazi do uvođenja i korištenja novijih tehnologija pročišćavanja zraka, poput korištenja alternativnih tehnologija pročišćavanja zraka. U radu su prikazani rezultati fotokatalitičke razgradnje amonijaka u eksperimentalnom sustavu sa simuliranim sunčevim zračenjem.

KLJUČNE RIJEČI: zrak, onečišćenje, pročišćavanje, amonijak, fotokataliza, reaktor

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKE OSNOVE	2
2.1. ATMOSFERA	2
2.1.1. Zemljina atmosfera	3
2.2. ONEČIŠĆENJE ZRAKA	5
2.2.1. Politika Europske unije	6
2.3. AMONIЈAK	7
2.3.1. Haber – Boschov proces proizvodnje amonijaka	9
2.3.2. Amonijak i živa bića	10
2.3.3. Upotreba amonijaka	10
2.3.3.1. Amonijak u poljoprivredi	11
2.3.3.2. Amonijak u kućanstvu	11
2.3.4. Onečišćenje okoliša amonijakom	11
2.3.5. Toksičnost amonijaka	12
2.4. FOTOKATALIZA	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Opis eksperimentalnog sustava	19
3.2. Provedba eksperimenta	21
3.3. PRIPREMA OTOPINE AMONIЈAKA	23
3.3.1. ANALITIČKE TEHNIKE	24
3.3.1.1. Prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova Geotech GA5000	25
3.3.1.2. Prijenosni uređaj za ispitivanje kvalitete zraka marke Qooarker Dienmern	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
5. ZAKLJUČAK	32
6. LITERATURA	33
7. DODACI	35
7.1. Popis slika	36

1. UVOD

Porastom broja stanovništva razvija se i industrija koja je jedan od najvećih onečišćivača današnjice. Sam razvoj industrije uzrokuje nastajanje sve veće količine otpada koji može narušiti biološku ravnotežu ekosustava. Poseban problem predstavljaju industrijske otpadne vode i zrak, no u ovom radu ćemo se više orijentirati na problem onečišćenja zraka.

Onečišćenje okoliša predstavlja globalni problem čije su posljedice vidljive negativnim učincima na zdravlje ljudi i ekosustavima. Amonijak je jedan od najvećih onečišćivala zraka te predstavlja jedan od hlapljivih spojeva. Molekula amonijaka je polarna što omogućava otapanje samog plina u vodi. Najveći izvor tog odlagališnog, anorganskog plina su poljoprivreda i industrija. Posljedica onečišćenja amonijakom su acidifikacija, eutrofikacija, smanjeni prinos usjeva, štetnost za ljusko zdravlje i zdravlje životinja. Zdravstveni problemi kod ljudi i životinja očituju se raznim bolestima: od blažih bolesti pa do bolesti opasnih po život. Amonijak negativno utječe na vode i vodene životinje, poglavito ribe. Radi sprječavanja negativnih učinaka na okoliš općenito, uvodi se cilj smanjenja odnosno uklanjanja šteta po okoliš te se počinju koristiti novije tehnologije za zbrinjavanje odlagališnih plinova i pročišćavanje onečišćenog zraka.

Rad se dijeli na teorijski i eksperimentalni dio. U teorijskom dijelu pokušava se pobliže objasniti problematiku. Eksperimentalni dio zahvaća objašnjavanje fotokatalitičke oksidacije koja jedna je u nizu novih tehnologija pomoću koje je moguće ukloniti amonijak iz zraka. Svrha rada je prikupljanje novih informacija koje bi u budućnosti bile iskorištene za daljnje unapređivanje pročišćavanja zraka.

2. TEORIJSKE OSNOVE

2.1. ATMOSFERA

Zemlju obavija atmosfera koja je ujedno njen zračni omotač. Atmosfera je smjesa plinova poglavito sačinjena od dušika (78,08%), kisika (20,95%), argona (0,93%), promjenjive količine vodene pare, ugljičnog dioksida (0,03%) te sadrži mnoge druge plinove i sitne čestice koje u atmosferu dopijevaju sa Zemljine površine antropogenim utjecajem ili prirodnim faktorima. (Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje; Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2017)

Pojam atmosfera potječe od starogrčkog jezika što doslovno prevedeno znači zračna kugla – *atmos* = zrak; *sfera* = kugla.

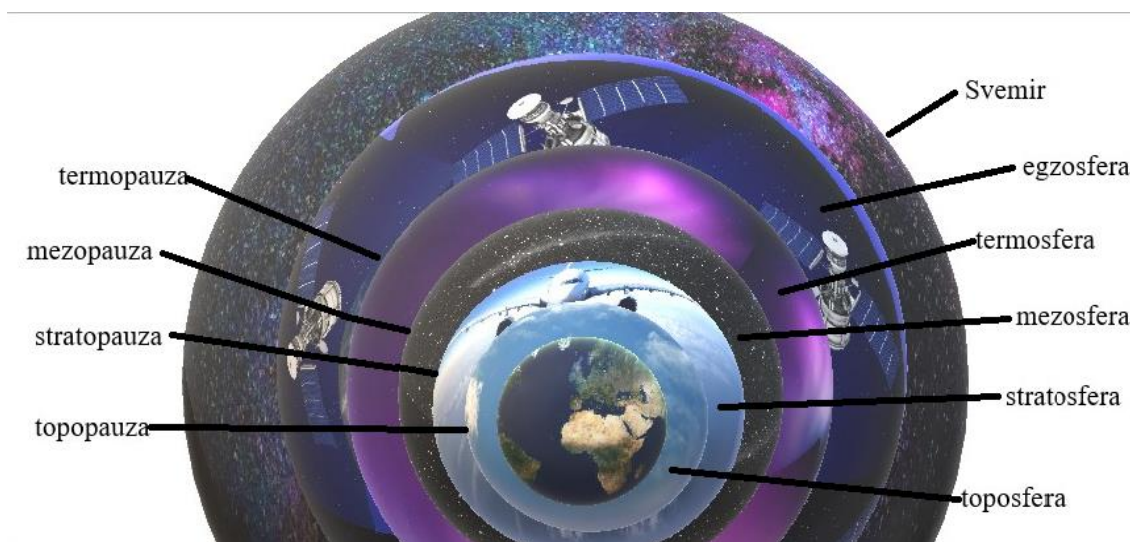
Zrak omogućava opstanak života na Zemlji te zajedno sa oceanima definira naseljenost ljudske vrste te uvelike utječe na klimatske i vremenske promjene. Atmosferski uvjeti na određenom položaju i godišnjem razdoblju definiraju vremenske promjene poput strujanja zraka, temperature zraka, isparavanja vode iz tla i vodnih površina, kondenziranja vodene pare, oborina i vlažnosti zraka. Klima je definirana kao prosječno stanje atmosfere nad nekim područjem koje se dobiva kao srednja vrijednost vremenskih stanja praćenih tokom duljeg vremenskog razdoblja (cca. 30 godina). Možemo uočiti da je atmosfera veoma složen i, nadasve, dinamičan oblik Zemljina sustava po tome da u njoj svakodnevno dolazi do promjena, bilo da su one fizikalne ili kemijske ili oboje. (Branković, 2017.)

Svemir također uvelike utječe na klimu radi svojih kozmičkih zraka i Sunčevog magnetskog djelovanja i energije koja ulaze u atmosferu u obliku čestica i valnih duljina koje se na samom kraju ponovno vraćaju u sam Svemir. Otkriveno je da kozmičke zrake koje prolaze kroz Zemljino magnetsko polje, te ulaze u atmosferu, impaktiraju u elektrone molekula zraka te tim putem kreiraju pozitivno i negativno nabijene čestice (ione). Ioni pospješuju kondenzaciju i nastajanje aerosola. Opće je poznato da bez Sunčeva zračenja ne bi postojao život na Zemlji jer je ono izvor topline i samog nastajanja kisika koji je produkt fotosinteze, a za reakciju fotosinteze su potrebni ugljični dioksid, voda, sunčevo zračenje i klorofil. Produkt fotosinteze je i šećer. Prema samom obliku Zemlje možemo uočiti da je ona geoid, što znači da je spljoštena na polovima, ispupčena na ekvatoru te

da njena površina nije ravna. Poglavitito zbog samog oblika Zemlje na određenim dijelova planeta ne dolazi do jednakog osunčavanja i zagrijavanja zraka i tla, čija je posljedica strujanje zraka (tj. nastajanje vjetrova) koje prenosi toplinu iz toplijeg u hladnije područje. (Branković, 2017.)

2.1.1. Zemljina atmosfera

Atmosferu koja okružuje Zemlju čini nekoliko različitih slojeva te granica između pojedinih slojeva (slika 1). Najniži sloj atmosfere je troposfera koja se proteže od osam do šesnaest kilometara iznad Zemljine površine te se najvećim dijelom sastoji od dušika, kisika i vodene pare. Također sadržava ostale plinove u tragovima poput ugljičnog dioksida. U atmosferi temperatura zraka opada s visinom. Odmah između troposfere i slijedećeg sloja, stratosfere, nalazi se granica – tropopauza. Tropopauza je tanak sloj u kojem ne dolazi do značajnijeg opadanja temperature već sama temperatura počinje polako rasti te ne dolazi do miješanja zraka između troposfere i stratosfere. Stratosfera se prostire od šesnaest do pedeset kilometara. Taj sloj sadrži ozon koji štiti Zemlju od UV – zračenja. Do tik stratosfere nalazi se stratopauza u kojem je gustoća zraka veoma mala. Zbog apsorpcije UV – zračenja, temperatura zraka dostiže ništicu. Slijedi mezosfera koja se proteže do 85 kilometara od Zemljine površine. Stratosfera je ujedno i najhladniji sloj atmosfere - zabilježena najniža temperatura od $(-95)^{\circ}\text{C}$. U stratosferi uslijed velikog trenja među česticama dolazi do sagorijevanja meteora. Mezopauza je granica između mezofere i termosfere u kojoj se pojavljuju svjetleći noćni oblaci i polarna svjetlost. Termosfera se proteže do 193 kilometra te se u tom sloju javljaju najviše temperature visoke do 1722°C . Termosfera se još naziva i ionosferom radi nastajanja iona, koji mogu ometati radioveze širom planeta. Najviši sloj atmosfere je egzosfera koja dopire do 960 kilometara od površine Zemlje. Ona je ujedno i prijelazna zona atmosfere u Svemir te je atmosfera u tom sloju najrjeđa radi slabog djelovanja sile teže. (Bonson, 2001.)



Slika 1 Slojevi atmosfere i njihove granice

Održavanjem zraka čistim možemo se diviti i prirodnim pojavama poput polarne svjetlosti. Polarnu svjetlost (slika 2) najbolje možemo poistovjetiti sa remek-djelom prirode. Nastaje tokovima električno nabijenih čestica izbačenih snažnim olujama na površini Sunca, koje u ionosferi reagiraju sa molekulama raznih plinova i magnetskim poljem Zemlje. Polarno svjetlo uglavnom prikazuje jačinu vrtložnog gibanja u rubnim dijelovima atmosfere. Najviše se vidi u polarnim područjima gdje Zemljini magnetski polovi privlače električno nabijene čestice Sunca. Najbolje vrijeme za promatranje polarnog svjetla je na vrhuncu 11-godišnjeg ciklusa Sunčevih pjega radi najburnije i najintenzivnije aktivnosti Sunca. (Madeley, 2001)



Slika 2 Aurora borealis promatrana na području Islanda

2.2. ONEČIŠĆENJE ZRAKA

Prvotno je potrebno navesti osnovne pojmove onečišćavanja, zagađivanja i pročišćavanja zraka te ih obrazložiti da bismo krenuli na zadatak izučavanja fotokatalitičke razgradnje amonijaka.

Onečišćenje zraka je problem na globalnoj razini te ujedno predstavlja jedan od najozbiljnijih problema današnjice. Problem je već poznat od antičkog doba; pr. Rimljani i Grci: radi paljenja drva na otvorenom i lož ulja došlo je do onečišćenja gradskog zraka. Onečišćene tvari emitirane u atmosferu mogu migrirati putem strujanja zraka iz jedne zemlje u područje susjednih zemalja. Onečišćenje zraka može se definirati kao odstupanje od normalnoga sastava zraka zbog prisutnosti onečišćivala poput aerosola, raznovrsnih emitiranih plinova i smoga u dozvoljenoj koncentraciji u kojoj one u kraćem vremenu ne uzrokuju izravnu i veću štetu za zdravlje i aktivnosti ljudi te opstanak živih organizama. (EEA, 2013.) Onečišćenje zraka djeluje negativno na klimu, tlo, raznovrsne građevinske materije te smanjuje kvalitetu života.

Danas se najvećim izvorima onečišćenja zraka smatraju lebdeće čestice, smog i prizemni ozon. Izvori onečišćenja zraka mogu biti prirodni i antropogeni.

Prirodni izvori onečišćenja zraka su uglavnom požari, erupcije vulkana, raspadanje flore i faune, emisija hlapljivih organskih spojeva, prašina, sol nesena s morskih i oceanskih površina, pješčane oluje, pelud, svemirski materijali i otpad. Kod požara oslobađaju se goleme količine lebdećih čestica (pepeo), ugljičnog dioksida i ugljičnog monoksida te reakcijama s vodenom parom u atmosferi stvaraju smog te pridonose stvaranju efekta staklenika. (EEA, 2013.) Erupcije vulkana su nadasve najveći prirodni izvori onečišćenja zraka. Poznato je da erupcijama u atmosferu dopijevaju spojevi ugljika (CO_x), spojevi sumpora (SO_x , H_2), spojevi s fluorom (HF) i klorom (HCl) te lebdeće čestice (prah, pepeo) i vulkanski materijal. Oslobađanjem pepela u atmosferu dolazi do zahladnjenja pošto čestice pepela reflektiraju Sunčeve zrake te one ne uspijevaju doći do Zemljine površine. Radi onemogućavanja zagrijavanja može doći i do ledenog doba. Kao primjer možemo navesti moguću erupciju supervulkana Yellowstone čija bi negativna posljedica bila vidljiva na globalnoj razini. Velik dio života bio bi izbrisan sa lica Zemlje, a onaj proživjeli bi polagano ginuo radi velikih promjena u atmosferi i enormnih količina oslobađanja onečišćujućih tvari. Što se tiče soli nanosene s morskih i oceanskih površina,

one prouzrokuje nastajanje aerosola. (Grčić, 2017.a) Uglavnom nije štetna za dišni sustav faune i ljudi, no prouzrokuje velika oštećenja na listovima flore – dolazi do isušivanja lišća. Također nagriza građevine.

Antropogeni izvori onečišćenja zraka su izgaranje fosilnih goriva, industrijski procesi, infrastruktura, uporaba otapala, poljoprivreda te obrada otpada. Dijele se na stacionarne (industrija, domaćinstva), mobilne (cestovni promet – CO, NO_x, CO₂, SO₂, Pb) i promjenjive te pojedinačne i kolektivne. Pojedinačni antropogeni izvori onečišćenja zraka su energetska postrojenja (termoelektrane (SO₂, NO_x, CO₂, Pb, Cd, Hg), termoelektrane – toplane, toplane, kotlovnice (CO, NMVOC, NO_x, N₂O, NH₃), procesne peći) i industrijska postrojenja (čeličane, ljevaonice, naftne rafinerije, valjaonice, tvornice petrokemijskih i kemijskih proizvoda te tvornice za proizvodnju i preradu obojenih materijala, spalionice otpada (CH₄, N₂O, NH₃), tvornice papira, tvornice kože, sl.). Kolektivni antropogeni izvori onečišćenja zraka su poljoprivredne površine (CH₄, NH₃, N₂O, NMVOC), naselja, domaćinstva (SO₂, NO₂, CO₂, Pb, Cd, Hg), ustanove, sl. Oni uglavnom ne stvaraju velike emisije onečišćujućih tvari u okoliš. (Grčić, 2017.a)

Onečišćenje zraka uvelike šteti našem okolišu: dolazi do acidifikacije (zakiseljavanja tla izazvana prekomjernom sedimentacijom sumpora i dušika), eutrofikacije (povećanje nakupljanja organskih tvari u vodama) i uništavanju usjeva. Također šteti i zdravlju ljudi: javljaju se raznovrsne kronične (kronični bronhitis, upala pluća, rak pluća, astma, tuberkuloza) i akutne (prehlada) bolesti respiratornog sustava, kože, sl. (EEA, 2013.)

2.2.1. Politika Europske unije

Cilj Europske unije je postići kvalitetne razine zraka koje ne ugrožavaju ni ne utječu negativno na ljudsko zdravlje i okoliš. Ona nastoji problem onečišćenja zraka riješiti na više načina kako bi smanjila samo onečišćenje zraka: putem zakonodavstva, suradnjom sa sektorima koji su odgovorni za onečišćenje zraka, nevladinim organizacijama te putem istraživanja. Cilj politike Europske unije je smanjiti emisije ispušnih plinova postavljajući ograničenja i ciljne vrijednosti kvalitete zraka radi smanjenja izloženosti onečišćenom zraku. (EEA, 2013.)

Uvelike je bitno provođenje uredbi i direktiva radi zaštite i poboljšanje kakvoće zraka su očuvanje zdravlja ljudi, flore i faune, kulturne baštine, povećavanje kvalitete zraka, smanjivanje ili sprječavanje onečišćenja zraka te uspostava, unapređivanje i održavanje cjelovitog sustava upravljanja kakvoćom zraka. (Grčić, 2017.a)

Europska agencija za okoliš predstavlja centar za podatke o onečišćenju zraka za Europsku uniju. Agencija pruža potporu u provedbi zakonodavstva EU-a u vezi s emisijama u zrak i kvalitetom zraka. Agencija također sudjeluje u ocjenjivanju politika EU-a protiv onečišćenja zraka te izradi dugoročnih strategija za unapređenje kvalitete zraka u Europi. (EEA, 2013.)

Aktivnosti Europske agencije za okoliš usmjerene su na:

1. stavljanje na raspolaganje javnosti niza podataka o onečišćenju zraka
2. dokumentiranje i procjenu trendova u onečišćenju zraka te s time povezanih politika i mjera u Europi
3. ispitivanje kompromisa i sinergija između onečišćenja zraka i politika u različitim područjima, uključujući klimatske promjene, energetiku, promet i industriju (EEA, 2013.)

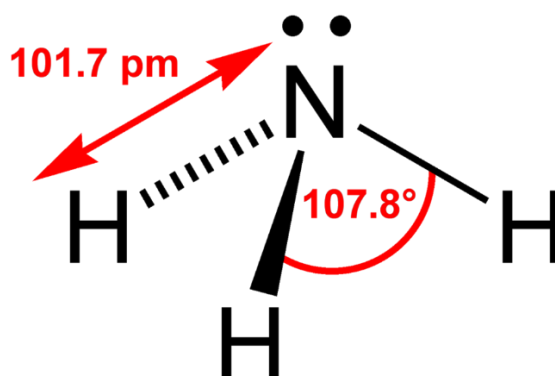
U RH provodi se Zakon o zaštiti zraka (zadan sa strane EU) kojim se određuje nadležnost i odgovornost za zaštitu zraka i ozonskog sloja, ublažavanje i prilagodbu klimatskim promjenama, praćenje i procjenjivanje kvalitete zraka, mjere za sprječavanje i smanjivanje onečišćavanja zraka, izvještavanje o kvaliteti zraka i razmjeni podataka, djelatnost praćenja kvalitete zraka i emisija u zrak, tvari koje oštećuju ozonski sloj i fluorirani staklenički plinovi, praćenje emisija stakleničkih plinova i mjere za ublažavanje i prilagodbu klimatskim promjenama, informacijski sustav zaštite zraka, financiranje zaštite zraka, ozonskog sloja, ublažavanja klimatskih promjena i prilagodbe klimatskim promjenama, upravni i inspekcijski nadzor. (Zakon o zaštiti zraka, 2011.)

2.3. AMONIJAK

Amonijak je anorganski, alkalni, visoko reaktivan plin te je pri normalnoj i stalnoj temperaturi bezbojan, intenzivnog i specifičnog mirisa. Lakši je od zraka, tj. njegova gustoća je manja od gustoće zraka. Spoj je jednog atoma dušika i triju atoma vodika

(NH₃). Dušik se uglavnom dobiva iz zraka, a vodik iz vode. Plinovi suše, izlažu pritisku i griju do temperature od 537°C. Potom se prevode preko mješavine raznih soli, poslije čega se spajaju i stvaraju amonijak. Amonijak pod pritiskom i ohlađen, postaje bezbojna tekućina, koja je vrlo nalik na vodu, ali ključa na temperaturi od 33 stupnja ispod ništice. Kad nestane pritiska, tekućina se iznova pretvori u paru. Pretvarajući se u paru, troši mnogo topline. (Nepoznati autor, 2013.,)

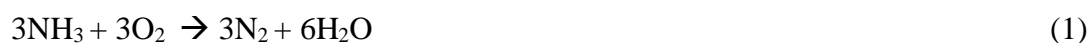
Molekula amonijaka ima trigonalno – piramidalnu strukturu, koja je čini polarnom te se zbog toga vrlo lako otapa u vodi (slika 3). (Wikipedija, 2006.)



Slika 3 dvodimenzionalni prikaz trigonalno - piramidalne strukture amonijaka
(Wikipedija, 2006.)

Atom dušika u molekuli amonijaka ima jedan slobodni elektronski par zbog čega se amonijak ponaša kao baza. Amonijak u vodenoj otopini može preuzeti proton od molekule vode čime nastaje hidroksidni anion i jedan amonijev kation (NH₄⁺) koji ima oblik pravilnog tetraedra. Stupanj do kojeg će amonijak stvarati amonijeve ione ovisi o pH vrijednosti otopine. Amonijak se u malim količinama nalazi u atmosferi u koju dolazi kao produkt raspadanja dušičnih tvari u organizmima, nalazi se i u vulkanima te se amonijeve soli rasprostranjene su kroz svu plodnu zemlju i u morskoj vodi. (Wikipedija, 2006.)

Amonijak je zapaljiv te podržava sagorijevanje, u kombinaciji s kisikom gori razvijajući slabašan žutozeleni plamen (1).

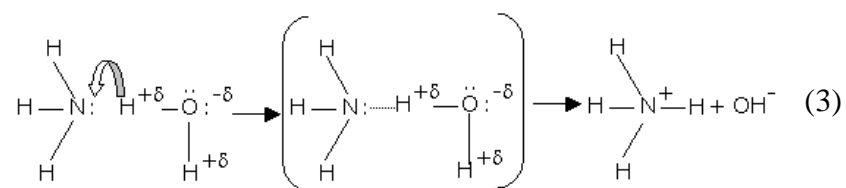


Toplinski je stabilan, no može se rastaviti na vodik i dušik prolazeći preko zagrijanih metalnih katalizatora (2).



Na sobnoj temperaturi podložen je dušičnoj inverziji (pokretanju) odnosno atom dušika prolazi kroz ravninu simetrije s tri dušikova atoma. (Wikipedija, 2006.)

Kao baza, amonijak ima snažnu sklonost donacije svojeg atoma vodika drugim molekulama, zbog čega djeluje kao Lewisova baza. U vodenim otopinama, amonijak ionizira u skladu s reakcijom (3):



Ravnotežna konstanta za ovu reakciju na 298 K iznosi $1,8 \cdot 10^{-5}$. Amonijak ionizira u maloj mjeri u vodenoj otopini. Vodena otopina amonijaka djeluje kao slaba baza zbog prisustva OH^- iona u njemu. Amonijak se ponaša kao monodentatni, neutralni ligand u kompleksima prijelaznih metala. (Wikipedija, 2006.)

2.3.1. Haber – Boschov proces proizvodnje amonijaka

Amonijak se uglavnom dobiva laboratorijski. Najrašireniji je Haber – Boschov postupak dobivanja amonijaka pomoću sinteze amonijaka iz dušika i vodika (4):



Reakcija dobivanja amonijaka je egzotermna i reverzibilna, te se s time prinos na amonijaku povećava na nižim temperaturama. Brzina reakcije je premala na normalnoj temperaturi, pa se reakcija provodi pri optimalnoj temperatura od oko 450 °C. U reakciji se kao katalizator koristi željezo s aluminijevim oksidom kao promotorom. Povišenjem tlaka reakcija se pomiče u smjeru nastajanja amonijaka, pa se koristi tlak od 250 atm. Amonijak se uklanja iz reaktora čime se reakcija pomiče u smjeru nastajanja produkata. Kao izvor vodika u originalnom procesu koristio se vodeni plin, dok se danas koristi vodik dobiven reformiranjem zemnog plina. (Generalić, 2017.)

Proces je vrlo važan jer je to jedini industrijski način fiksacije dušika iz zraka u svrhu dobivanja umjetnih gnojiva i eksploziva. Postupak je razvio 1908. njemački kemičar Fritz Haber (1868.-1934.), a za industrijsku primjenu prilagodio ga je Carl Bosch (1874.-1940.), te se postupak još naziva Haber-Boschov postupak. (Generalić, 2017.)

2.3.2. Amonijak i živa bića

Amonijak je bitan za egzistenciju živih organizama pošto je on izvor dušika. Iako se dušik u velikim količinama u atmosferi, malen dio živih organizama može koristiti taj dušik. Dušik je vrlo bitan za normalno funkcioniranje organizama jer je neophodan za sintezu aminokiselina, koje su osnova građe proteina. Amonijak kod ljudi prelazi u ureu, koja je mnogo manje toksična nego što čisti amonijak. Glavni sastojak suhe mase urina je urea. Jetra uglavnom pretvara amonijak u ureu kroz cijeli niz reakcija koji je poznat kao ciklus uree. Disfunkcija jetre, kao što se javlja kod ciroze, može prouzročiti povećane koncentracije amonijaka u krvi, odnosno hiperamonemiju. (Wikipedija, 2006.)

Ribe i vodozemci obično eliminiraju amonijak putem direktnog izlučivanja iz organizma. Neke biljke ovise o amonijaku i drugim dušikovim spojevima koji se nalaze u zemljištu kao materije koje se raspadaju. Druge biljke stvaraju atmosferski amonijak koristeći simbiozne odnose s ribozom (monosaharid koji tvori ribonukleinsku kiselinu). Amonijak je također važan i za normalnu fiziologiju kod faune. Poznato je da se amonijak stvara putem normalnog metabolizma aminokiselina te je toksičan u velikim koncentracijama. (Wikipedija, 2006.)

2.3.3. Upotreba amonijaka

Amonijak se uglavnom koristi u različitim industrijskim i poljoprivrednim aktivnostima. Također se koristi i za dobivanje eksploziva i polimera.

2.3.3.1. *Amonijak u poljoprivredi*

Amonijak se u poljoprivredi uglavnom koristi kao gnojivo. Najviše se koristi za dobivanje uree koja je visokokoncentrirano dušično gnojivo čiji je dušik u amidnom obliku. Urea je najzastupljenije gnojivo na cijelom svijetu te se koristi u gnojidbi pred sjetvu. Ureom se uglavnom prihranjuje većina biljnih kultura. Lako je topljiva. Primjena otopine uree daje posebne rezultate u sušnim razdobljima. (Petrokemija dd., 2018.)

2.3.3.2. *Amonijak u kućanstvu*

Većina kućanskih preparata za čišćenje sadrži amonijak u obliku otopine. Najviše amonijaka sadrže sredstva za čišćenje stakla. Iz iskustva znamo da su te otopine, kada dođu u kontakt sa našim organizmom, nadražujuće za dišni sustav, u manjoj mjeri za kožu i veoma su iritantne za oči. Također nam je poznato da se tokom čišćenja ne smiju koristiti proizvodi koji sadrže klor ili jake oksidanse (pr. varikina) jer dolazi do miješanja tih tvari čija je posljedica nastajanje izrazito otrovnih i kancerogenih spojeva. Posljedica udisanja tih spojeva su vrtoglavica, povraćanje, plitko disanje, itd. (Wikipedija, 2006.)

2.3.4. *Onečišćenje okoliša amonijakom*

Amonijak predstavlja jedan od najvećih onečišćivala atmosfere što dovodi do ekološkog problema. Najveći izvori emisije amonijaka su farme koje proizvode gnojivo koje sadrži amonijak te poljoprivreda koja koristi gnojiva obogaćena amonijakom.

Isparavanje amonijaka iz gnojiva predstavlja velik ekološki problem i smanjuje već postojeću vrijednost dušika. Dospijevanjem čestica amonijaka u atmosferu, one se u njoj zadržavaju ili migriraju na druga područja. Kao što to obično biva, čestice se nakon nekog vremenskog perioda talože u atmosferi koja je sastavljena dijelom od vodene pare. Kondenzacijom vodene pare dolazi do nastajanja oborina (kiše, magle, rose, sl.). Pošto je amonijak topljiv u vodi, on reagira sa oborinama te na taj način stupa u kemijske reakcije te tvori dušične i dušikaste kiseline u zraku. Prema tome, možemo zaključiti da on sudjeluje u stvaranju kiselih kiša. Kisele kiše prouzrokuju velike štete na usjeve, vodene

životinje, građevine. Amonijak toksično djeluje na biljke, pogoduje eutrofikaciji, ekspanziji nepoželjnih vrsta u ekosustavu. (Državni hidrometeorološki zavod, n.d.)

2.3.5. Toksičnost amonijaka

Amonijak ima toksična i kancerogena svojstva koja su vidljiva i kod ljudi, flore i faune, te pripada u skupinu spojeva koji nadražuju gornji dišni sustav. Izloženost koncentracijama amonijaka višim od dozvoljenih šteti zdravlju te dovodi do zdravstvenih problema. Izlaganje dozvoljenim koncentracijama dovodi do kašlja, suzenja očiju, iritacija u nosnoj šupljini, a izlaganjem iznimno visokim koncentracijama amonijaka u zrak dovodi do nastajanja opekline trećeg stupnja na koži (amonijak je lužina te djeluje nagrizajuće), opekline na očima, ždrijelu i plućima. Opekline na očima mogu dovesti do sljepoće, dok oštećenje respiratornog sustava dovodi do moguće smrti. (Sofilić, 2015.) (Hađina, et al., 2001.)

Primjeri bolesti kod ljudi: (Hađina, et al., 2001.)

1) hepatička encefalopatija:

- poremećaj karakteriziran psihičkim promjenama i neuromuskularnim simptomima, tj. simptomima koji obuhvaćaju promjene na živčanim ili mišićnim stanicama ili prijenosa podražaja s živaca na mišiće
- komplikacija akutne ili kronične jetrene bolesti
- uzrok bolesti: onemogućenost jetara u razgradnji neurotoksina (najznačajnijim neurotoksinom smatra se amonijak)
- amonijak u povećanim koncentracijama putuje mimo jetara u krvotok, tako preplavljuje mozak stvarajući neurološke probleme - neurotoksini iz portalne krvi time izbjegnu razgradnju u jetrima i preko opće cirkulacije izravno stižu u mozak, koji funkcionalno oštećuju
- uglavnom se javlja kod ljudi koji imaju problem sa cirozom jetara (Placebo, 2014.)

2) hiperamonemija:

- povećana koncentracija amonijaka u krvi uzrokovana disfunkcijom jetara (Wikipedija, 2006.)

Primjeri bolesti kod životinja:

1) rinitis kod svinja:

- upala nosne šupljine uzrokovana udisanjem amonijaka
- posljedica je intenzivno kihanje
- ostali indikatori bolesti - kašlje, suzenje, otresanje glavom, iscjedak i krvarenje iz nosa, konjuktivitis
- moguć razvoj upale pluća te drugih respiratornih bolesti (Bayer veterina, n.d.)

2) ezootska bronhopneumonija kod goveda:

- akutna infekcija pluća prouzrokovana dugotrajnijim udisanjem amonijaka
- gnojenje alveola pluća
- indikatori – groznica, umor, kratak dah, brzo i otežano disanje (Moje zdravlje, 2016.)

2.4. FOTOKATALIZA

Primjena fotokatalize u postupcima obrade onečišćenog zraka i obrade procesnih plinova koji u sebi sadrže neželjena onečišćivala, značajna je za uklanjanje onečišćujućih tvari iz zraka. Ciljana onečišćivala su uglavnom hlapljivi organski spojevi. Emisija hlapljivih organskih spojeva predstavlja veliki problem u atmosferi. (Wang, et al., 2001.)

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša novijeg je datuma. Fotokataliza je jedna od najuspješnijih naprednih oksidacijskih procesa koji se koriste za uklanjanje organskih onečišćivala iz zraka i vode. Ova problematika pobuđuje stalan interes. Pojam fotokatalize uveden je tridesetih godina prošloga stoljeća te je na samom početku podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu. U sadašnjosti, fotokataliza označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokataliza posjeduje mogućnost regeneracije nakon svakog obavljenog ciklusa. Kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog izravne pobude fotokemijski aktivnih reaktanata reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori kemijskih metamorfoze spomenutih reaktanata. Ako se

početna kataliza fotokemijske reakcije zbiva na katalizatoru, a potom fotoaktivirani katalizator pokazuje reakciju s adsorbiranom molekulom, tada govorimo o aktiviranoj fotoreakciji. Prema tome, heterogena fotokataliza direktno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore. Kataliza fotokemijske reakcije zasniva se na istom fizičko-kemijskom djelovanju kao i u slučaju fotokatalize. Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron–šupljina. Nastala energija upotrebljava se kao električna energija ili se njome mijenja aktivna površina samog katalizatora. Što se tiče fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se u sadašnjosti primjenjuju u fotokatalizi. (Parmon & Zakharenko, 2001)

Katalitička reakcija se uglavnom može se definirati kao kemijska reakcija za čije je provođenje potrebna tvar koja ubrzava, tj. pospješuje kemijsku reakciju – katalizator. Katalizatori zapravo ne ulaze u konačne produkte reakcije i koje se tijekom reakcije ne mijenjaju u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima. Kod fotokatalize potreban je fotokatalizator, tj. tvar koja nakon apsorpcije određenog kvanta svjetlosti sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju međuprodukti, djeluje kao katalizator. U ovom radu korišten je fotokatalizator titanijev dioksid (TiO_2). Fotokataliza je zapravo reakcija u kojoj svjetlost aktivira fotokatalizator pomoću kojeg se mijenja kinetika reakcije, tj. dolazi do ubrzavanja reakcije i dolazi do povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne pobude fotokemijski aktivnih reaktanata. Pri fotokatalizi dolazi do raspada organskih tvari te u krajnjem slučaju do nastanka anorganskih tvari (CO_2 , NH_4 , H_2O), odnosno dolazi do mineralizacije. (Jović & Tomašić, 2010.)

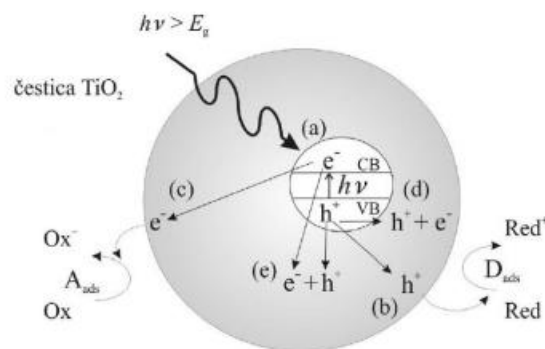
Ako se početna kataliza fotokemijske reakcije odvija na katalizatoru, a zatim fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom, tada je riječ o aktiviranoj katalizi fotokemijske reakcije. Takve se reakcije odvijaju na poluvodičkim katalizatorima ili na poluvodičkim aktivatorima i tada govorimo o fotoelektrokemijskim pretvorbama koje se zasnivaju na istom fizikalno - kemijskom djelovanju kao i prilikom fotokatalize, samo što ulogu fotokatalizatora u fotoelektrokemijskim pretvorbama ima fotoelektroda, koja je poluvodič. Moguće je uvidjeti da katalizator ima aktivna mjesta na koja se adsorbira supstrat, međutim fotokatalizator nakon aktiviranja ima dvije vrste aktivnih mjesta odnosno par elektron šupljina na kojima se mogu odvijaju različiti mehanizmi odnosno oksidacija i redukcija. (Jović & Tomašić, 2010.)

Fotokataliza se može odvijati pomoću poluvodiča kao što su titanijev dioksid (TiO₂), cinkov oksid (ZnO), kadmij-sulfid (CdS) i cinkov-sulfid (ZnS). Titanijev dioksid se smatra najdjelotvornijim fotokatalizatorom koji udovoljava brojnim zahtjevima te predstavlja "idealni" fotokatalizator. Primjenjuje se kod rješavanja ekoloških problema kao što je pročišćavanje onečišćenih voda i onečišćenog zraka. Također se je pokazao prikladnim za razgradnju organskih onečišćivala te omogućava i uklanjanje mikroorganizama. (Mills & Lee, 2002)

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Vrpce su odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe, a naziva se zabranjenom zonom (E_g). Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije. Kada je poluvodički materijal izložen djelovanju fotona energije h_v, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča elektron e_{cb}^{-} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h_{vb}^{+} (5).



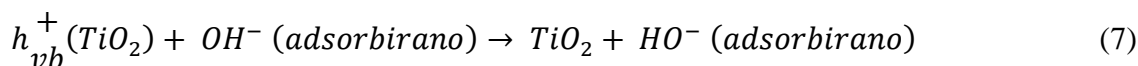
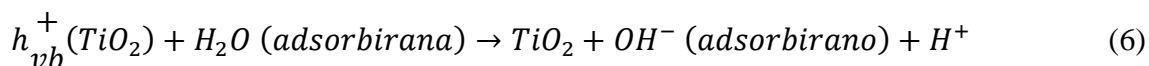
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpce i zaostale šupljine u valentnoj vrpce mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica. Također može doći i do rekombinacije i oslobađanja energije (Slika 4).



Slika 4 Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice (Jović & Tomašić, 2010.)

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona, nastali par elektron/šupljina reagira na više načina. Kada je poluvodič kemijski neaktivan, a prijenos naboja na adsorbirane molekule je stalan, dolazi do egzotermnog procesa, odnosno do heterogenog fotokatalitičkog procesa. Prvotno u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima dolazi do nastajanja parova elektron/šupljina unutar poluvodiča. Postoji nekoliko mogućnosti na koje mogu reagirati šupljina i elektron nakon ekscitacije. Šupljina može primiti elektrone od molekule koja se oksidira (pr. voda), a na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda). Kako bi se spriječilo gomilanje naboja kod većine organskih spojeva koji koriste oksidacijsku moć šupljina, potrebno je reducirati tvari pomoću pobuđenih elektrona. Dok se kod poluvodičkih elektroda nalazi dostupna samo jedna vrsta (ili elektron ili šupljina), pri jako malim česticama poluvodiča obje vrste (i elektron i šupljina) nalaze se prisutni na površini. Iz tog razloga potrebno je pomno razmotriti oksidacijski i redukcijski put. (Jović & Tomašić, 2010.)

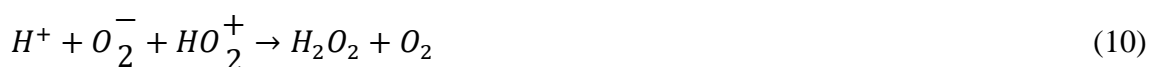
Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Postoje dva osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali. Reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini titanijevog dioksida nastaje hidroksilni radikal (6, 7).



Također je poznato da i molekularni kisik može prilikom prijenosa elektrona djelovati kao elektron – akceptor (8).



Nastali superoksidi također mogu biti uključeni u sljedeće reakcije (9, 10).



Razgradnjom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. Hidroksilni radikali su u razgradnji organskih spojeva primarni oksidansi, pri čemu je kisik u velikoj koncentraciji u mogućnosti spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. Ugljični dioksid i voda u slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije su krajnji produkti. Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na titanijevom dioksidu, no postoji i više poluvodički materijala koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori. (Jović & Tomašić, 2010.)

Pretpostavljena su dva mehanizma moguće razgradnje organskih spojeva. Prvi mehanizam pretpostavlja da šupljine izravno reagiraju s organskim spojevima, dok drugi da organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali koji su vezani za površinu katalizatora. (Hoffman, et al., 1995.)

Heterogena poluvodička fotokataliza se uglavnom zasniva na katalizatoru titanijevom dioksidu. Proučavajući kinetiku u heterogenim fotokatalitičkim sustavima, primjenjuju se osnovna razmišljanja koja uglavnom vrijede za uobičajene reakcijske sustave. Fotokatalizator se praktički ne mijenja tijekom reakcije iz čega se određuje reakcijsko područje, brzina reakcije na površini fotokatalizatora te ukupna brzina s odgovarajućim fizičkim prijenosima tvari. Prijenos tvari u osnovi određuje ukupnu brzinu razgradnje onečišćivala. (Jović & Tomašić, 2010.)

Izvedba fotoreaktora je bitna za specifičnost heterogenog fotokatalitičkog sustava radi uključivanja prisutnost izvora svjetlosti, različitih vrsta plinovitih onečišćujućih tvari (vodena para, kisik) te poluvodičkog fotokatalizatora. Važno je osigurati dobar kontakt između različitih sudionika u sustavu radi osiguravanja učinkovitosti ovakvog sustava i priželjkivanog stupnja razgradnje. (Gaya & Abdullah, 2008)

Heterogeni fotokatalitički sustav uključuje sljedeće stupnjeve:

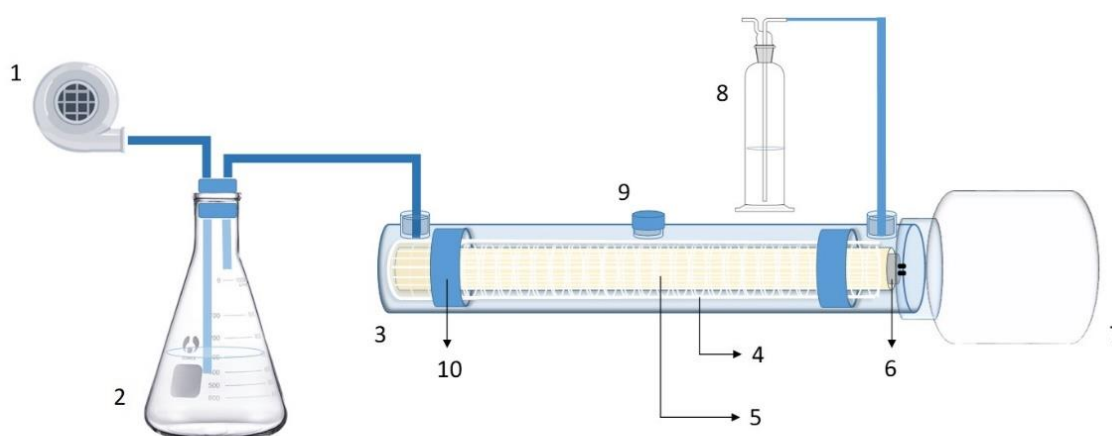
- a) prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora
- b) apsorpcija UV-zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron/šupljina
- c) fizička adsorpcija jednog reaktanta na aktivnom centru
- d) kidanje međumolekulskih veza
- e) reakcije na površini fotokatalizatora – nastajanje aktiviranih kompleksa i konačnih produkata
- f) desorpcija produkata s površine katalizatora
- g) prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom (Jović & Tomašić, 2010.)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis eksperimentalnog sustava

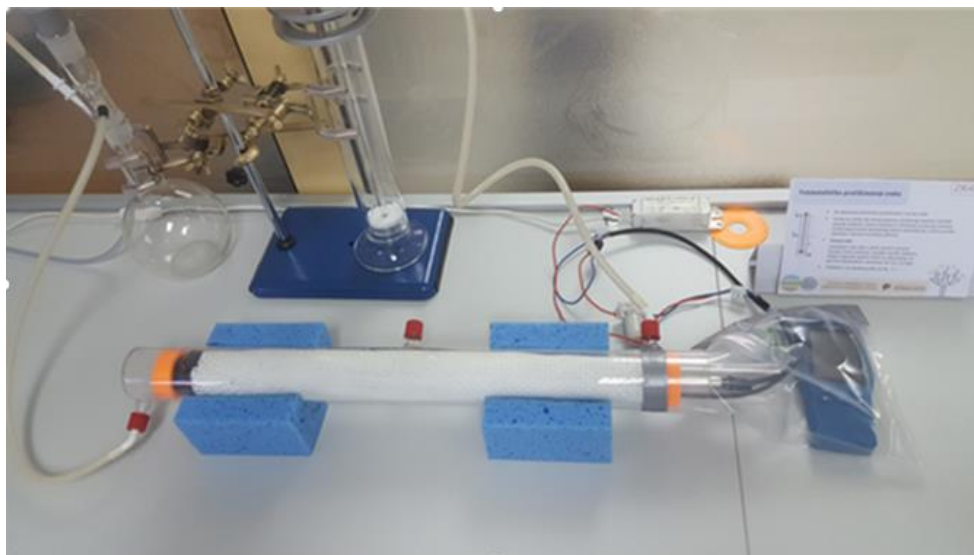
U svrhu pročišćavanja zraka onečišćenog amonijakom osmišljen je sustav sa anularnim reaktorom za pročišćavanje zraka (ARZ).

Cijeli eksperimentalni sustav prikazan je na slikama 5 i 6.



- 1 - pumpa za zrak
- 2 - komora za isparavanje
- 3 - cijevni reaktor ($L = 60 \text{ cm}$, $r = 3 \text{ cm}$)
- 4 - mreža od staklenih vlakana s katalizatorom
- 5 - kvarcna cijev ($r = 1,6 \text{ cm}$)
- 6 - fluorescentna žarulja s punim spektrom (tip T5, 23 W)
- 7 - komora za mjerenje ($V = 1 \text{ L}$ pri s.u.)
- 8 - Rettberg ispiralica s vodom
- 9 - sigurnosni ventil
- 10 - porozni nosači cijevi za centriranje

Slika 5 Shematski prikaz aparature za provođenje eksperimenta



Slika 6 Realan prikaz aparature za provođenje eksperimenta

Aparatura se sastoji od pumpe za zrak, Erlenmeyerove tikvice (komore) koja je ispunjena destiliranom vodom ili otopinom amonijaka, anularnog fotokatalitičkog reaktora cilindrična oblika, ispiralice, uređaja za mjerenje odlagališnih plinova te komore u kojoj se nalazi uređaj za mjerenje i ispitivanje kvalitete zraka.

Pumpa za zrak (Fluval Q2, protoka od 240 L min^{-1} , odnosno brzine strujanja zraka od $3,4 \text{ m s}^{-1}$) je smještena na samom početku sustava te je cjevčicama spojena za komoru za isparavanje te u nju upuhuje zrak. Onečišćivalo se nalazi u komori za isparavanje (Erlenmeyerovoj tikvici) u obliku otopine koja je cjevčicama spojena na anularni cijevni fotokatalitički reaktor cilindričnog oblika izrađenog od stakla (duljina 600 mm, polumjer 30 mm). Unutar reaktora nalazi se fluorescentna žarulja s punim spektrom (Narva BIO vital® LT T5 24W / 958, duljine 549 mm; spektralne karakteristike korištenog izvora zračenja odgovaraju spektru Sunčevog zračenja), koja je ujedno i izvor zračenja, obložena mrežom od staklenih vlakana čija je uloga potporanj fotokatalizatora. Staklena mreža premazana je finim slojem katalizatora, u ovom slučaju s TiO_2 te predstavlja imobilizirani fotokatalizator. Na stakleno kućište anularnog reaktora spojena je Rettbergova ispiralica te dva uređaja: prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova Geotech G5000 i Qooarker Dienmern ispitivač kvalitete zraka.

Mreža s fotokatalitičkim slojem pripremljena je u suradnji s Metalurškim fakultetom Sveučilišta u Zagrebu prema objavljenoj proceduri (Grčić., et al., 2017.b). Mreža od

staklenih vlakana (roving tkanina, RT200, 200 g m⁻², Kelteks) premazana slojem fotokatalizatora koji je pripremljen na sljedeći način: deionizirana voda, etanol, prah TiO₂ (AEROXIDE® P25, Evonik) i octena kiselina miješani su 15 minuta, zatim je provedeno homogeniziranje dobivene otopine u ultrazvučnoj kupelji (80 W, 44 kHz) u trajanju od 2 minute. Dodan je tetraetoksilan (TEOS) te se otopina nastavila miješati jedan sat uz grijanje na 50 °C. Imobilizacija je izvedena uranjanjem mreže u dobivenu otopinu fotokatalizatora i sušenjem na 70 °C. Postupak sušenja trajao je 15 minuta i ponovljen je 4 puta.

Nakon sastavljanja aparature i pripreme otopine, možemo provesti eksperiment. Na uređajima Geotech GA5000 i Qooarker Dienmern potrebno je pratiti koncentraciju amonijaka (NH₃) u ppm, udio kisika (O₂) te udio ostatka koji se odnosi na dušik (N₂), vlagu i temperaturu (očitanje na ulazu, tj. na grijalici i na izlazu, tj. u komori za mjerenje). Sve podatke potrebno je zapisivati u laboratorijski dnevnik.

3.2. Provedba eksperimenta

Glavni cilj provedbe eksperimenta je potvrda mogućnosti korištenja fotokatalitičke oksidacije u svrhi pročišćavanja zraka. Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta

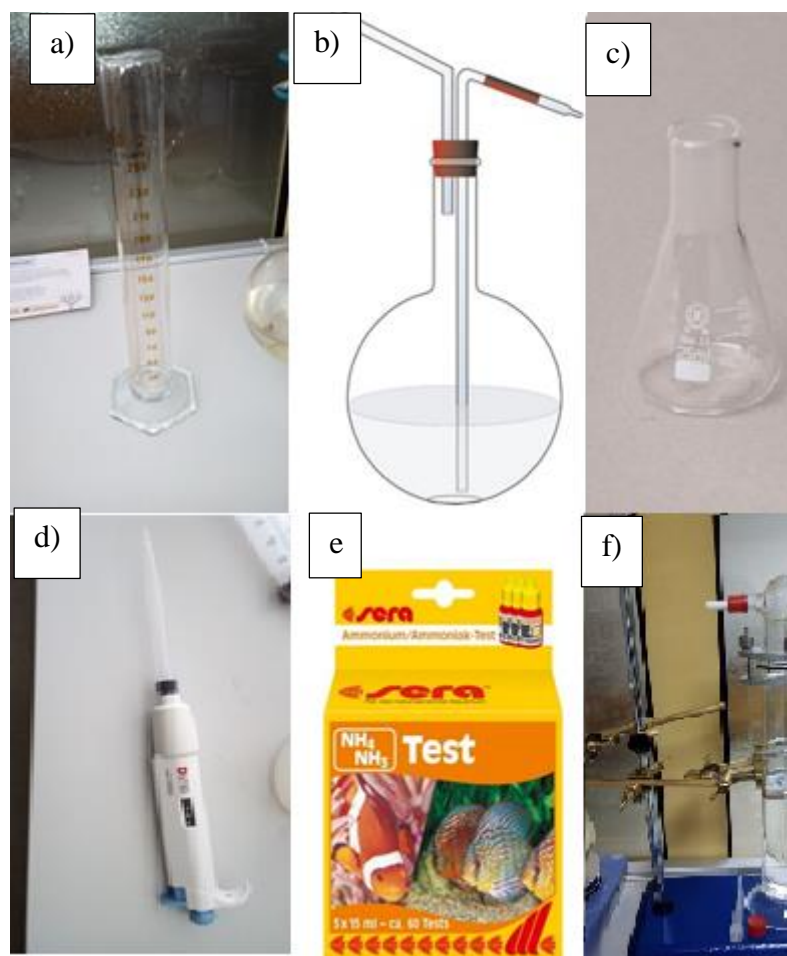
Eksperimentalni rad u sklopu završnog rada sastojao se je od slijedećih koraka:

1. postavljanje hipoteze
2. postavljanje aparature
3. pripremanje otopine
4. praćenje toka eksperimenta i bilježenje potrebnih podataka
5. obrada i analiza dobivenih rezultata

Pribor potreban za provođenje eksperimenta:

1. menzura od 250 ml
2. boca štrcaljka
3. Erlenmeyerova tikvica
4. automatska mikropipeta

5. Rettberg ispiralica
6. magneti  za miješanje otopine
7. staklena  aša
8. metalni stativ sa klemama
9. trakice za određivanje koncentracije amonijaka u vodi
10. grijalica / magnetska miješalica
11. kompresor za brzo čišćenje reaktora



Slika 7 Pomoćni pribor za provođenje eksperimentalnog dijela: (a) menzura, (b) boca štrcaljka, (c) Erlenmeyerova tikvica, (d) automatska mikropipeta, (e) test trakice za određivanje amonijaka u vodi, (f) stativ sa klemama

Kemikalije:

1. destilirana voda
2. 25% otopina amonijaka (Kelnika)

Tijekom provedbe eksperimenta uključivanjem pumpe za zrak, protok zraka se povećava i putem cjevčica usmjerava na u komoru za isparavanje. Struja zraka zatim odnosi vodenu paru i ostale hlapive spojeve iz komore u anularni reaktor u kojem se odvijaju procesi fotokatalitičke razgradnje. Jedan dio zraka odlazi u ispiralicu koja ispire zrak od plinova topivih u vodi čime se voda u ispiralici onečišćuje, a „pročišćeni zrak“ izlazi u okolinu. Ostatak zraka ulazi uređaj za mjerenje odlagališnih plinova (mjere se koncentracije amonijaka, kisika, ugljičnog monoksida) te u komoru za mjerenje gdje uređaj za ispitivanje kvalitete zraka mjeri relativnu vlagu i temperaturu (ulaznu – temperatura kojoj grijalica grije komoru; izlaznu – temperaturu na kraju eksperimenta). Eksperiment se provodi tako da se prvotno mjere vrijednosti kada je izvor zračenja unutar reaktora ugašen te se zapisuju vrijednosti u tablicu. Provedba tog dijela eksperimenta traje sat vremena te se svakih 5 minuta očitovane vrijednosti zapisuju u tablicu. Na taj način se postiže bazna linija očitavanja potrebnih parametara. Nakon provedbe tog dijela eksperimenta, uključuju se linijske fluorescentne žarulje u reaktor te se mjere vrijednosti. Također provedba tog dijela eksperimenta traje sat vremena te se očitovane vrijednosti zapisuju svakih 5 minuta. Nakon provedbe tog dijela eksperimenta, ponovno se isključuju linijske fluorescentne žarulje u reaktor te se nanovo očitavaju vrijednosti.

Pri samom početku ponovnog mjerenja potrebno je zapisati početne vrijednosti koje su očitane prilikom strujanja zraka kroz destiliranu vodu. Naime, u reaktor nakon prvog mjerenja ostaje amonijak te ne nestaje sve dok se reaktor ne pročisti s zrakom ispuhnutim iz kompresora.

Erlenmeyerovu tikvicu (komoru) s otopinom također je potrebno zagrijavati na grijalici na temperaturi od cca 80 °C radi postizanja željenog udjela vlage u sastavu (> 90 % RH).

3.3. PRIPREMA OTOPINE AMONIJAKA

Ponajprije je potrebno pripremiti otopinu amonijaka koju ćemo koristiti za sam eksperiment. Poznato nam je da smo koristili 25% otopinu amonijaka (11) i 250 ml (12) destilirane vode. Potrebno je odrediti volumen otopine amonijaka u μL koji je potrebno otpipetirati automatskom pipetom. Uzeli smo u obzir masenu koncentraciju amonijaka

koja iznosi 100 ppm (13). Poznato je da gustoća 25% otopine amonijaka iznosi 905 mg/ml (14). Poznate su potrebne vrijednosti na temelju kojih je moguće izračunati koncentraciju (15) i volumen (16) potrebne otopine amonijaka prema slijedećem izračunu:

$$w = 25\% = 0,25 \quad (11)$$

$$V(\text{vode}) = 250 \text{ ml} \quad (12)$$

$$c(\text{NH}_{3,\text{ot}}) = 100 \text{ ppm} = 100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 0,1 \text{ mg/ml} \quad (13)$$

$$\rho(\text{NH}_3, 25\%) = 905 \text{ mg/ml} \quad (14)$$

$$c_0(\text{NH}_{3,\text{ot}}) = \frac{m \cdot w}{V} = \rho \cdot w = 905 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \cdot 0,25 = 226,25 \text{ mg/ml} \quad (15)$$

$$V(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NH}_{3,\text{ot}}) \cdot V(\text{vode})}{c_0(\text{NH}_3)} = \frac{0,1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \cdot 250 \text{ ml}}{226,25 \text{ mg/ml}} = 0,11 \text{ ml} = 110 \mu\text{l} \quad (16)$$

Prema dobivenom rezultatu, za pripremu otopine potrebno je upotrijebiti 110 μl 25-postotne otopine amonijaka.

Otopina se pripremi tako da se destilirana voda ulije u menzuru do linije koja prikazuje 250 ml te se ujedno ta voda prelije u Erlenmeyerovu tikvicu koju ćemo kasnije koristiti u izvedbi eksperimenta. Odredimo na automatskoj pipeti 110 μl , uronimo je u bocu s 25-postotnim amonijakom, uzmemo sadržaj te ga ulijemo u Erlenmeyerovu tikvicu (komoru). Naposljetku u tikvicu (komoru) stavimo magnetiće.

3.3.1. ANALITIČKE TEHNIKE

Amonijak u struji zraka mjerili smo prijenosnim uređajem za detekciju odlagališnih plinova Geotech GA5000. Već poznatim procesom (ispuhivanjem onečišćenog zraka iz komore u reaktor za fotokatalitičku oksidaciju te strujanjem zraka kroz cijevi amonijak dospijeva u uređaj) mjerena je koncentracija amonijaka u ppm-u. Ispuhivanjem onečišćenog zraka amonijakom iz reaktora dolazi do onečišćenja vode u ispiralici radi otapanja amonijaka u vodi. Dio sadržaja ispiralice nakon eksperimenta izliven je u laboratorijsku čašu te je koncentracija amonijaka određena pomoću indikator trakica. Dobivenu boju koju je promijenila trakica uspoređivana je sa tonalitetom boja sadržanih na pakiranju.

3.3.1.1. *Prijenosni uređaj za mjerenje odlagališnih plinova Geotech GA5000*



Slika 8 Geotech GA5000 Gas Analyser

Geotech GA5000 (Slika 8) je ATEX certificirani prijenosni uređaj koji služi za mjerenje odlagališnih plinova. Veoma je jednostavan za upotrebu i kalibraciju, posjeduje jednostavno upravljačko sučelje, mogućnost mjerenja do 6 različitih plinova i njihov istovremeni prikaz (mjerenje CH_4 , CO_2 i O_2 u %, CO , H_2S , NH_3 u ppm). Također posjeduje zapise mjerenih podataka te ih je moguće jednostavno pohraniti. Sastavni dijelovi uređaju su glavni instrument za mjerenje, cjevčica za dovod onečišćenog zraka i dodatni nastavci i raznovrsni dodatci (H_2S filter, anemometar, temperaturna sonda, GPS, Bluetooth). Prvotno je potrebo odgovarajućim cjevčicama spojiti izvor onečišćenog zraka sa utorima na instrumentu za mjerenje. Nakon toga se uređaj upali čime se pokreće softver koji korisniku nudi niz opcija. Mjerenje započinje tako da uređaj usisava zrak što traje oko 30 s, instrument tada mjeri protok i tlak usisanog zraka te u konačnici koncentraciju plinova preko senzora. Zrak izlazi iz instrumenta preko posebnog odnosno cjevčice. Baterija je akumulatorska te pripada skupini nikal-metal-hidrid baterija punjivih na bazi nikla. Baterija uređaja drži svega 8 sati od potpunog punjenja. Punjenje baterije traje do 4 sata. (Geotech UK, 2018.) Uređaj je korišten radi detekcije koncentracije amonijaka, kisika, ugljičnog monoksida te udjela koji se odnosi na dušik kako bi se ustanovilo napredovanje brzine mineralizacije onečišćivala.

3.3.1.2. Prijenosni uređaj za ispitivanje kvalitete zraka marke Qooarker Dienmern



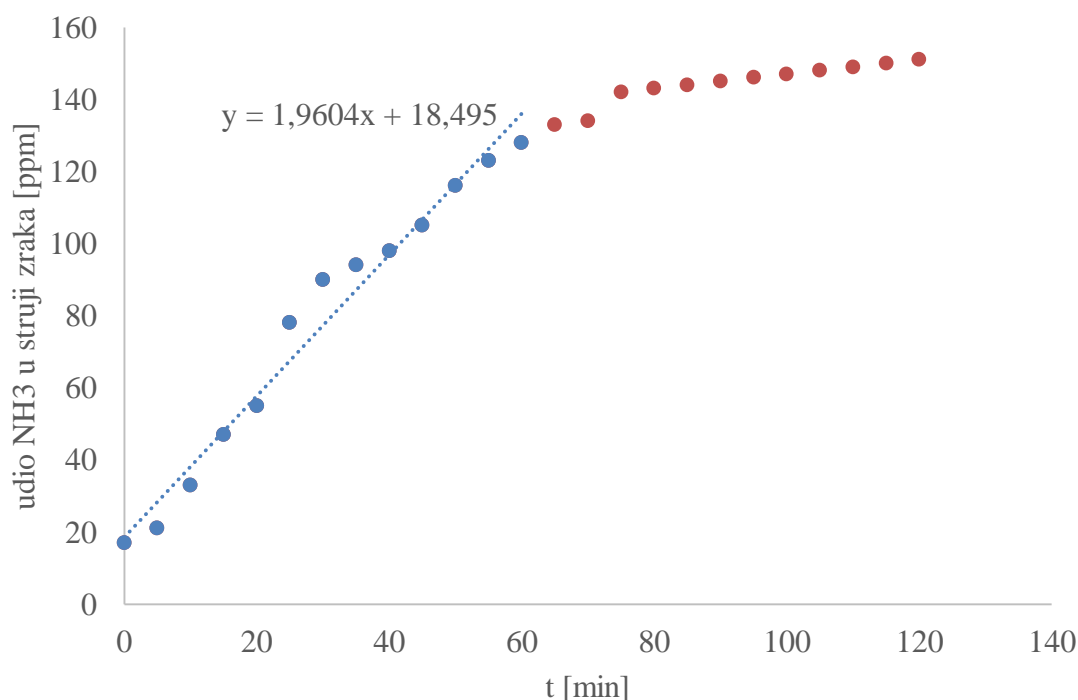
Slika 9 Dienmern Qooarker ispitivač kvalitete zraka (Nepoznato, 2017.)

Prijenosni uređaj Qooarker Dienmern je multifunkcionalan uređaj čija je svrha određivanje kvalitete zraka, detektiranje razine formaldehida i ukupnih organskih spojeva te relativne vlažnosti i temperature zraka. Veoma je prikladan za korištenje u interijeru i eksterijeru. Veoma je jednostavan za korištenje, te sadrži litij-ionsku bateriju. Na poledini se nalazi otvor za usisavanje zraka. Nakon paljenja uređaja, zrak kroz uređaj dopijeva do elektrokemijskih poluvodičkih senzora pomoću kojih se očitavaju razine formaldehida, ukupnih organskih spojeva te vlaga i temperatura. Uređaj se ne mora kalibrirati što ga čini veoma brzim u očitavanju.

Svrha korištenja prijenosnog uređaja Qooarker Deinmern je detekcija relativne vlažnosti i temperature zraka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Kako bi se jednoznačno utvrdila mogućnost razgradnje amonijaka u zraku primjenom solarne fotokatalize, bilo je neophodno utvrditi brzinu isparavanja iz komore odnosno baznu liniju koja odgovara udjelu amonijaka u zraku u praznom ARZ. Rezultati mjerenja su prikazani na Slici 10.



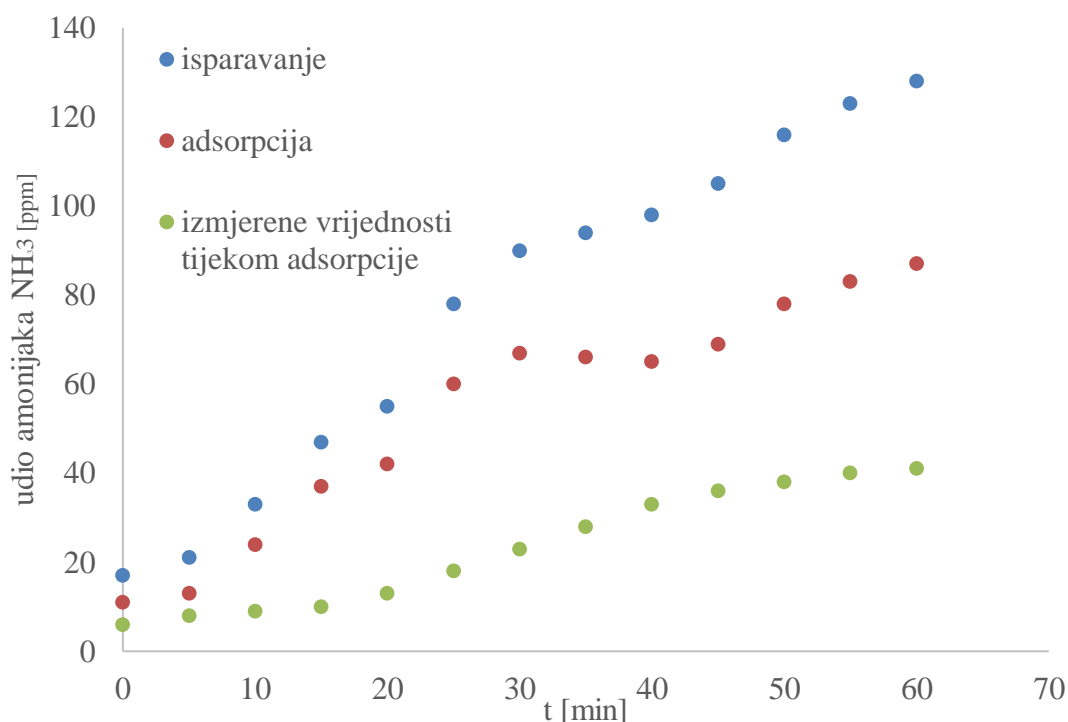
Slika 10 Mjerenje udjela amonijaka u zraku tijekom isparavanja u mraku u praznom ARZ

Kako se može vidjeti sa Slike 10, amonijak iz komore pri uvjetima navedenim u eksperimentalnom dijelu ovog rada isparava prateći linearni trend unutar 60 minuta, te nastavlja isparavati vidno manjom brzinom u preostalom vremenu. Početna brzina isparavanja određena eksperimentalno iznosi $1,9604 \text{ ppm min}^{-1}$, odnosno $4,98 \times 10^{-8} \text{ mol min}^{-1}$ preračunato na množinu NH_3 , što odgovara teorijskoj vrijednosti početne brzine isparavanja amonijaka ($4,00 \times 10^{-8} \text{ mol min}^{-1}$) izračunatoj pomoću online aplikacije. (Evaporation Calculator, 2013.)

Osim mjerenja amonijaka u struji zraka, izmjerene su vrijednosti amonijaka otopljenog u ispiralici nakon provedenog eksperimenta. Konačna množina amonijaka u ispiralici

iznosi $1,49 \times 10^{-5}$ mol, dok je isparilo ukupno $1,92 \times 10^{-5}$ mol. Razlika se može pripisati nepreciznosti određivanja amonijaka u vodenoj otopini iz ispiralice pomoću testnih trakica, ali i „bježećim“ emisijama amonijaka iz djelomično otvorenog sustava (izlaz zraka iz ispiralice).

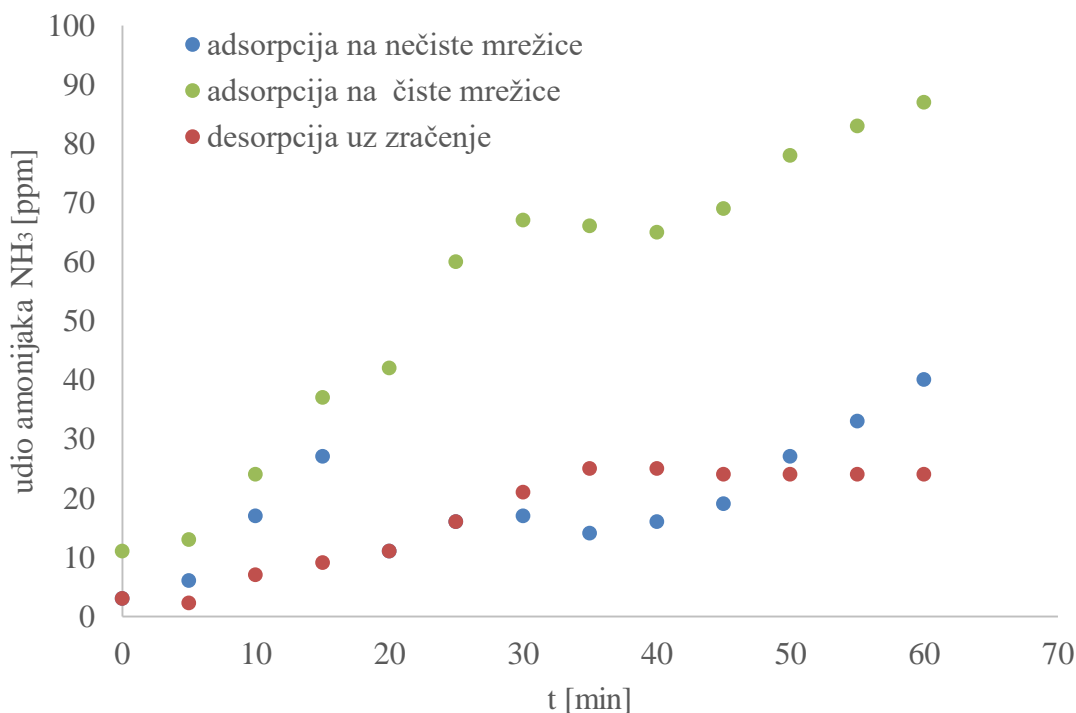
Idući korak je bio ispitati adsorpciju amonijaka na mrežu s fotokatalitičkim filmom u mraku. Jedini način kojim je moguće dobiti stvarne vrijednosti adsorbirane količine amonijaka je odrediti razliku između vrijednosti bazne linije i izmjerenih vrijednosti. Idući korak je bio ispitati adsorpciju amonijaka na mrežu s fotokatalitičkim filmom u mraku. Jedini način kojim je moguće dobiti stvarne vrijednosti adsorbirane količine amonijaka je odrediti razliku između vrijednosti bazne linije i izmjerenih vrijednosti NH_3 u struji zraka tijekom provedbe procesa adsorpcije u mraku (Slika 11).



Slika 11 Određivanje količine adsorbiranog amonijaka na površinu fotokatalitičkog filma

Iz određenih vrijednosti adsorpcije u 60 minuta, utvrđen je i tip adsorpcije. „Stepenast“ trend adsorpcije ukazuje na postojanje više od jednog sloja NH_3 molekula na površini filma što je karakteristično za fizikalnu adsorpciju, odnosno vezanje molekula na površinu katalizatora slabim van der Waalsovima vezama. Kako bi se dodatno potvrdila navedena pretpostavka, određena je adsorpcija u ponovljenom eksperimentu na „nečistoj“

površini katalizatora, te je proveden eksperiment „čišćenja“ površine katalizatora. U tom je eksperimentu zrak strujao preko čiste destilirane vode, dok je površina katalizatora osvijetljavana i zagrijavana, čime se doprinijelo desorpciji molekula NH_3 s površine. Rezultati su prikazani na Slici 12.



Slika 12 Određena adsorpcija amonijaka na čisti katalizator i u ponovljenom eksperimentu (u mraku); mjerenja udjela amonijaka u struji čistog zraka prilikom desorpcije amonijaka s površine katalizatora pod utjecajem zračenja

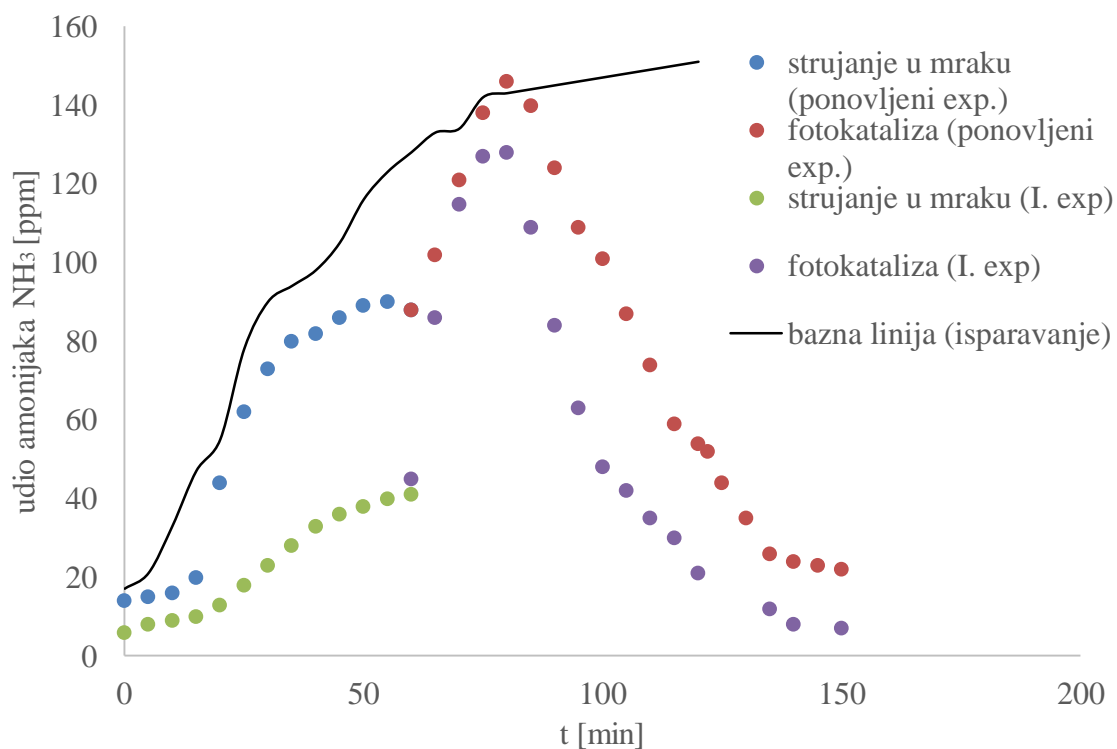
Dobiveni rezultati ukazuju na adsorpciju amonijaka na površinu katalizatora u nekoliko slojeva, što potvrđuje pretpostavku o fizikalnoj adsorpciji. Jasno dobivene vrijednosti tijekom desorpcije potvrđuju činjenicu da se pod utjecajem Sunčeva zračenja uklanja amonijak s površine katalizatora. Točne količine desorbiranog amonijaka je teško odrediti budući da se osim same desorpcije dio amonijaka razgrađuje uslijed procesa fotokatalize na površini katalizatora.

Slijedom dobivenih rezultata, druga pretpostavka je zanemariva adsorpcija amonijaka tijekom fotokatalitičke razgradnje, odnosno postojanje stalne ravnotežne koncentracije amonijaka na površini katalizatora neophodne za samu razgradnju.

Na Slici 13. prikazani su ukupni rezultati provedenih eksperimenata u fazama:

- 1) adsorpcija u mraku
- 2) fotokatalitička razgradnja

Vrijednosti izmjerenog udjela amonijaka u struji zraka uspoređene su s bazom linijom isparavanja amonijaka.

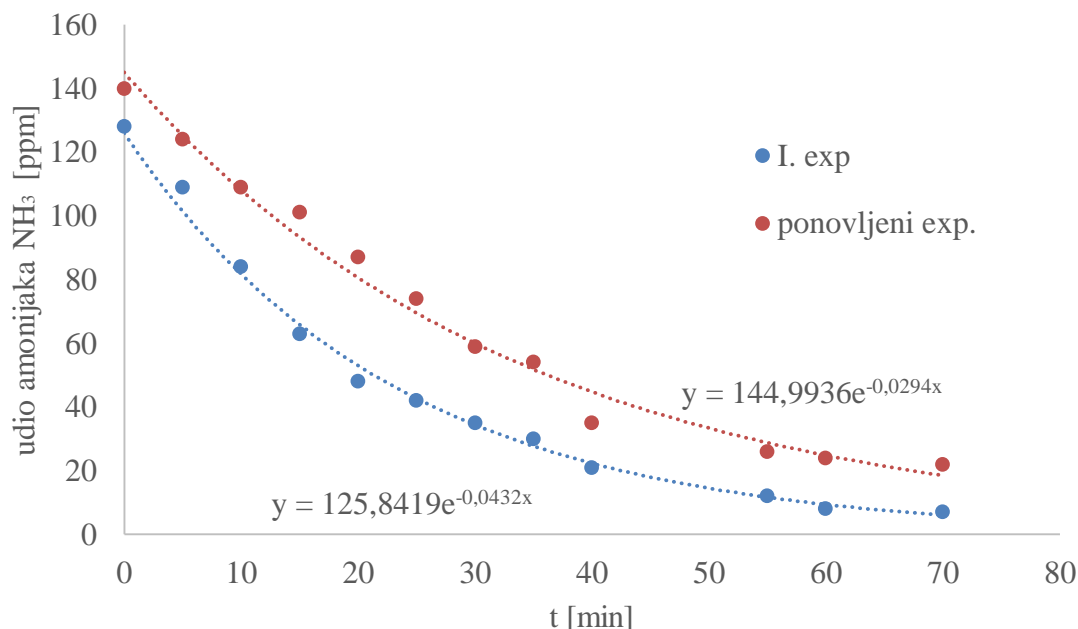


Slika 13 Rezultati eksperimenata u fazama: I. i ponovljeni eksperiment pri utvrđenim uvjetima

Tokom provođenja eksperimenta dolazi do pada koncentracije amonijaka što predstavlja smanjenje ukupne koncentracije amonijaka u struji zraka uslijed fotokatalitičke

razgradnje u osvijetljenom fotoreaktoru. Pad koncentracije amonijaka uglavnom se javlja nakon druge polovine mjerenja te je najmanja pri samom kraju procesa.

Konačno je utvrđena kinetika fotokatalitičke razgradnje amonijaka (Slika 14)



Slika 14 Kinetika fotokatalitičke razgradnje amonijaka

Solarnu fotokatalizu amonijaka karakterizira očekivana kinetika razgradnje koja slijedi eksponencijalni trend pada koncentracije onečišćivala. Na Slici 14 su prikazane jednačba brzine razgradnje eksponencijalnog oblika prikazanog jednačbom (17).

$$C(t) = C(0) e^{-kt} \quad (17)$$

Približne konstnte brzina razgradnje su 0.0432 i 0.0294 min^{-1} za I. i ponovljeni eksperiment. Ukupna razlika udjela amonijaka u struji zraka je 130 i 97 ppm u odnosu na samo isparavanje u 120-toj minuti ukupnog procesa, što znači se u 60 minuta provedbe procesa na svijetlu ukupno uklanja 636, odnosno 292 ppm amonijaka iz struje zraka, odnosno $1,62 \times 10^{-5}$ i $7,40 \times 10^{-6} \text{ mol}$ amonijaka.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti kako je proces solarne fotokatalize učinkovita alternativna metoda pročišćavanja onečišćenog zraka amonijakom.

5. ZAKLJUČAK

U radu je objašnjen jedan od najvećih problema današnjice – onečišćenje okoliša, ponajviše zraka. Interes za ovu problematiku u novije vrijeme postaje sve veći. Radi toga se uvode novije tehnologije pročišćavanja zraka poput fotokatalitičke razgradnje. Plinoviti spojevi koji dospijevaju u okolni zrak utječu na oblik i izvedbu odgovarajućeg procesa za njihovo uklanjanje, dolaze u velikom rasponu koncentracija.

Jedan od problema zaštite zraka su kolektivni antropogeni izvori emisija, poput domaćinstava i poljoprivrednih površina za koje trenutno ne postoji zakonodavna osnova za mjerenje i smanjenje emisija. U ovom radu prikazana je primjena alternativne najbolje raspoložive tehnike (fotokatalizator TiO_2) za uklanjanje amonijaka iz onečišćenog zraka. Amonijak je odabran kao ciljano onečišćivalo obzirom na učestalost u sastavu emisija s poljoprivrednih površina, ali i drugih izvora.

Prema očekivanjima, došlo je do razgradnje amonijaka što upućuje na uspješnost provedbe solarne fotokatalize. Prema tome u budućim strategijama zaštite okoliša, posebice zaštite zraka, moguća je primjena ovih alternativnih procesa. Ipak, da bi se takva nastojanja ostvarila potrebna su daljnja istraživanja koja će omogućiti razgradnju specifičnih onečišćivala u širokom rasponu radnih uvjeta, poboljšavanje adsorpcije onečišćivala na samoj površini fotokatalizatora, sprječavanje nastajanja neželjenih međuprodukata, sl. Moguće je zamisliti da će problematika opisana u ovom radu poticati daljnja istraživanja vezana uz pročišćavanje zraka te razvijanje fotokatalitičkih procesa

6. LITERATURA

Bayer veterina, n.d. *Atrofični rinitis*. [Mrežno]

Dostupno: <https://bayer->

[veterina.hr/scripts/pages/hr/farmske_zivotinje/svinje/bolesti/atrofini_rinitis/index.php](https://bayer-veterina.hr/scripts/pages/hr/farmske_zivotinje/svinje/bolesti/atrofini_rinitis/index.php)

[Posljednje pristupljeno: 18. kolovoz 2018.].

Bonson, R., 2001.. *Atmosfera*. U: *1000 čuda prirode*. London: Reader`s Digest Association, p. 373.

Branković, Č., 2017.. *Klima, klimatske promjene i klimatsko modeliranje*, Zagreb: an.

Državni hidrometeorološki zavod, n.d. *Amonijak*. [Mrežno]

Dostupno: <http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=polutanti¶m=NH3>

[Posljednje pristupljeno: 29. srpanj 2018.].

EEA, 2013.. *Onečišćenje zraka*. [Mrežno]

Dostupno: <https://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro>

[Posljednje pristupljeno: 24. lipanj 2018.].

Evaporation Calculator, 2013.. [Mrežno]

Dostupno: <http://www2.arnes.si/~gljsentvid10/evap.html>

[Posljednje pristupljeno: 19. kolovoz 2018.].

Gaya, U. I. & Abdullah, A. H., 2008. *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. 9 ur. s.l.:Photobio.

Generalić, E., 2017.. *Haberov proces*. [Mrežno]

Dostupno: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Haberov+proces>

[Posljednje pristupljeno: 25. srpanj 2018.].

Geotech UK, 2018.. *Geotech GA5000*. [Mrežno]

Dostupno: <https://www.geotechuk.com/products/ga5000/>

[Posljednje pristupljeno: 14. kolovoz 2018.].

Grčić, I., Papić, S. & Bernardić, I., 2017.b. *Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films : Kinetic and Efficiency Study. International Journal of Chemical Reactor Engineering.*, s.l.: an.

Grčić, I., 2017.a. *Osnove zaštite zraka*, bilješke s predavanja, Geotehnički fakultet, Varaždin

Hađina, S., Vučemilo, M., Tofant, A. & Matković, K., 2001.. *Utjecaj amonijaka na okoliš i zdravlje životinja*. [Mrežno]

Dostupno: <https://hrcak.srce.hr/file/256665>

[Posljednje pristupljeno: 23. kolovoz 2018.].

Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W., 1995.. *Enviromental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. 9 ur. s.l.:Chem. Rev..

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje; Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2017. *Atmosfera*. [Mrežno]

Dostupno: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=4464#top>

[Posljednje pristupljeno: 13. ožujak 2018.].

Jović, F. & Tomašić, V., 2010.. Heterogena fotokataliza. U: *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*. Zagreb: an., pp. 387-403.

Madeley, C., 2001. Čudnovato nebo. U: *1000 čuda prirode*. London: Rider`s Digest, p. 378.

Mills, A. & Lee, S.-K., 2002. *A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications*. s.l.:an.

Moje zdravlje, 2016.. *Bronhopneumonija*. [Mrežno]

Dostupno: <http://www.mojezdravlje.net/Bolesti/68/bolesti-disnog-sustava/Bronhopneumonija.aspx>

[Posljednje pristupljeno: 18. kolovoz 2018.].

Nepoznati autor, 2013. *Amonijak*. [Mrežno]

Dostupno: <https://vasa-enciklopedija.blogspot.com/2013/10/amonijak-sto-je-amonijak.html>

[Posljednje pristupljeno: 23. srpanj 2018.].

Nepoznato, 2017.. *Qooarker Multi Testers Indoor Air Quality Detector Accurate Testing Formaldehyde (HCHO) Monitor with TEMP/HUM/AQI/TVOC Test Handheld Air Quality Meter for Car Outdoor Detection*. [Mrežno]

Dostupno: <https://www.amazon.com/Qooarker-Detector-Accurate-Formaldehyde-Detection/dp/B076P5KCZB>

[Posljednje pristupljeno: 14. kolovoz 2018.].

Parmon, V. N. & Zakharenko, V. S., 2001. *Photocatalysis and photosorption*, s.l.: CATTECH 5.

Petrokemija dd., 2018.. *Urea N 46*. [Mrežno]

Dostupno: <https://www.agroklub.com/gnojiva/mineralna-gnojiva/urea-n-46-26/>

[Posljednje pristupljeno: 27. srpanj 2018.].

Placebo, 2014.. *Jetrena encefalopatija*. [Mrežno]

Dostupno: <http://www.msd-prirucnici.placebo.hr/msd-za-pacijente/bolesti-jetre-i-zucnog-mjehura/klinicki-pokazatelji-bolesti-jetre/jetrena-encefalopatija>

[Posljednje pristupljeno: 18. kolovoz 2018.].

Sofilić, T., 2015.. *Zdravlje i okoliš*. [Mrežno]

Dostupno: https://bib.irb.hr/datoteka/783913.Tahir_Sofili_ZDRAVLJE_I_OKOLI_recen_zirano.pdf

[Posljednje pristupljeno: 18. kolovoz 2018.].

Wang, S., Ang, H. M. & Tade, M. O., 2001.. *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art*. s.l.:Environ. Int..

Wikipedija, 2006.. *Wikipedija*. [Mrežno]

Dostupno: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Amonijak>

[Posljednje pristupljeno: 23. srpanj 2018.].

Zakon o zaštiti zraka, 2011.. 4 Studeni.

7. DODACI

7.1. Popis slika

Slika 1 Slojevi atmosfere i njihove granice

Slika 2 Aurora borealis promatrana na području Islanda

Slika 3 dvodimenzionalni prikaz trigonalno - piramidalne strukture amonijaka
(Wikipedija, 2006.)

Slika 4 Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice (Jović & Tomašić, 2010.)

Slika 5 Shematski prikaz aparature za provođenje eksperimenta

Slika 6 Realan prikaz aparature za provođenje eksperimenta

Slika 7 Pomoćni pribor za provođenje eksperimentalnog dijela: (a) menzura, (b) boca štrcaljka, (c) Erlenmeyerova tikvica, (d) automatska mikropipeta, (e) test trakice za određivanje amonijaka u vodi, (f) stativ sa klemama

Slika 8 Geotech GA5000 Gas Analyser

Slika 9 Dienmern Qooarker ispitivač kvalitete zraka (Nepoznato, 2017.)

Slika 10 Mjerenje udjela amonijaka u zraku tijekom isparavanja u mraku u praznom ARZ

Slika 11 Određivanje količine adsorbiranog amonijaka na površinu fotokatalitičkog filma

Slika 12 Određena adsorpcija amonijaka na čisti katalizator i u ponovljenom eksperimentu (u mraku); mjerenja udjela amonijaka u struji čistog zraka prilikom desorpcije amonijaka s površine katalizatora pod utjecajem zračenja

Slika 13 Rezultati eksperimenata u fazama: I. i ponovljeni eksperiment pri utvrđenim uvjetima

Slika 14 Kinetika fotokatalitičke razgradnje amonijaka

